

# 平成 29 年度 修士論文

Pt/WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒によるポリオール類の水素化分解  
— W-Al 界面の役割とその活性への影響 —

Role of perimeter interfaces

between WO<sub>3</sub> monolayer domain and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

in hydrogenolysis of glycerol by Pt/WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts

首都大学東京大学院 都市環境科学研究科 分子応用化学域

宍戸研究室 16888422 相原 健司

指導教員 宍戸 哲也 教授

三浦 大樹 助教

## 目次

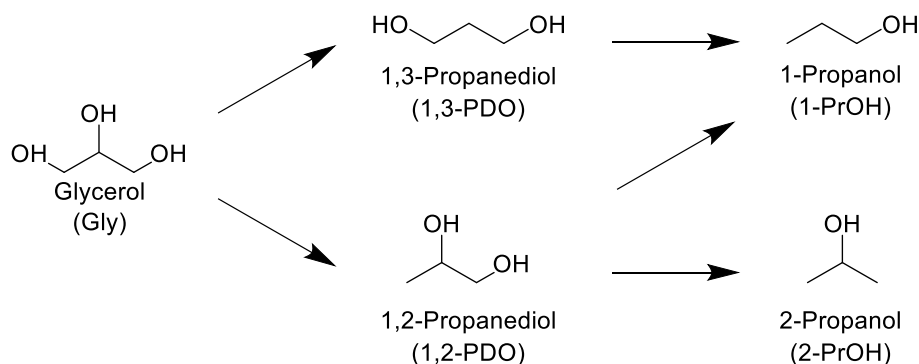
1. 緒言
2. 実験
  - 2-1. 試薬
  - 2-2. 触媒調製
  - 2-3. 反応装置・反応条件
  - 2-4. 分析装置・分析条件
  - 2-5. キャラクタリゼーション
3. 結果と考察
  - 3-1.  $\text{WO}_3$  担持量の影響
  - 3-2. 物理混合触媒の検討
  - 3-3. 酸量の影響
  - 3-4. 構造解析
  - 3-5. W-Al 界面の検討
  - 3-6. 反応機構
5. 結論
6. 付録
  - 6-1. Pyridine の吸着 IR 測定
  - 6-2. XRD 測定
  - 6-3. XPS 測定
7. 参考文献
8. 謝辞

## 1. 緒言

現在の化学工業プロセスは石油資源を中心としている。しかし石油資源枯渇の懸念やCO<sub>2</sub>削減の観点から、石油資源から新しい体系へと転換できれば、その意義は非常に大きい。そこで近年、注目を集めているのがバイオマス化合物である。バイオマス化合物は様々な有用化成品の出発物質となり得り、かつカーボンニュートラルな資源としてその利用法について多くの研究がされている<sup>[1-12]</sup>。

ジオール類はプラスチック類のモノマー・不凍液・溶媒・食品添加物に用いられる有用な化合物群である<sup>[13-18]</sup>。石油化合物は一般に分子内に酸素が少ない(O/C 比が小さい)ことから、ジオール類を合成するには新たな酸素-炭素結合の生成が必要となり、水和や酸化などの酸素を付加する反応が求められる。一方でバイオマス化合物は分子内に多くの酸素原子を有する(O/C 比が大きい)ことから、ジオール類の合成には既存の酸素-炭素結合の切断、つまり水素の付加を伴い酸素を取り除く水素化分解や還元が重要な反応となる。この様に出発物質が石油資源からバイオマスへと変わることによって、ジオール類合成には全く逆の反応が必要とされ、これに伴う新規触媒の開発が求められる。

本検討では、バイオマス由来の化合物の中でも比較的単純な分子構造を有する分子であるグリセロール(Gly)に着目した。Gly はバイオディーゼル燃料(BDF)製造の過程で副生するが、近年の BDF 需要の増加によって Gly の供給量は過剰状態となっている<sup>[1,13,19,20]</sup>。この Gly は水素化分解によって有用化成品である 1,3-及び 1,2-プロパンジオール(PDO)を生成する<sup>[21-25]</sup>。そのスキームを Scheme 1 に示す。しかし PDO 類を選択的に得るためには、1 級及び 2 級水酸基の高度な識別・C-C 結合開裂の抑制・プロパノール(PrOH)類への逐次反応の抑制を実現する高機能な触媒の設計が求められる。目的の反応を選択的に行うことのできる高機能触媒の開発には、触媒の構造や特性を十分に理解することが不可欠である。



Scheme 1. Pathways and products of Gly hydrogenolysis.

これまでに多くの研究者によって、1,3-PDO を目的生成物とした Gly の選択的水素化分解に関する報告がされている<sup>[26-42]</sup>。その例を Table 1 に示す。高活性を示す触媒の提案及び各種構造解析を行っている例として、東北大・富重らの Ir-Re と固体もしくは液体酸を複合した系<sup>[26-28,43,44]</sup>、大阪大・水垣らの Pt-W-Al 系の報告が挙げられる<sup>[29,30]</sup>。しかし中でも、Pt と W を利用した系の報告は実に多い。しかし高活性を示す要因として、Gly 吸着サイトの設計<sup>[29,30]</sup>・Brønsted 酸点の発現<sup>[32,35,36,38,39,41,42,45]</sup>・W 種の Redox サイクル<sup>[33,34]</sup>が重要であるなど、報告により異なる提案をしている。さらに上記例のように貴金属と遷移金属酸化物を組み合わせた二元系触媒の報告が多いが、本反応において各要素が担う機能・活性点の構造と活性の相関については、不明な点が多いのが現状である。高機能触媒の結成にはこれらの解明が必要あると考えられる。

Table 1. Hydrogenolysis of Gly to 1,3-PDO.

Cat.	$P_{H_2}$ / MPa	Temp. / K	Time / h	Conv. (%)	1,3-PDO Sel. (%)	Ref.
Ru-Ir-ReOx/SiO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8	393	4	61	34	26
Ir-ReOx/SiO <sub>2</sub> + H-ZSM-5	8	393	36	75	33	27
Ir-ReOx/SiO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8	393	36	81	46	28
Pt/WOx/AlOOH	5	453	12	100	66	29
Pt-AlOx/WO <sub>3</sub>	3	453	10	90	40	30
Pt-WOx/ZrO <sub>2</sub>	8	443	18	87	28	31
Pt/WOx/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.5	493	24	53	52	32
AuPt/WOx	1	413	12	52	56	33
Pt/WOx	1	433	12	50	28	34
Pt-WOx/t-ZrO <sub>2</sub>	8	413	24	78	65	35
Pt/WOx-TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	5.5	453	12	15	51	36
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>4</sub> W <sub>12</sub> SiO <sub>40</sub>	4	473	18	48	27	37
Pt-WOx/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	433	Flow	64	66	38
Pt-H <sub>4</sub> W <sub>12</sub> SiO <sub>40</sub> /ZrO <sub>2</sub>	5	453	Flow	24	48	39
Cu-H <sub>4</sub> W <sub>12</sub> SiO <sub>40</sub> /SiO <sub>2</sub>	0.5	483	Flow	83	32	40
Pt-WO <sub>3</sub> /SBA-15	0.1	483	Flow	86	42	41
Pt/AlPO <sub>4</sub>	0.1	533	Flow	100	35	42

我々はこれまでに、Pt-W 系の触媒が Gly から 1,3-PDO への選択的水素化分解、及びテトラヒドロフルフリルアルコール(THFA)から 1,5-ペンタンジオール(1,5-PDO)への水素化分解に対し、高い活性を示すことを報告している<sup>[46,47]</sup>。本報告では、特に Pt/WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を用いた Gly の水素化分解において、Pt・W・Al 各元素の機能の解明を目的とし、WO<sub>3</sub> 担持量が活性へ及ぼす影響について検討した。この検討を通じて、モノレイヤーWO<sub>3</sub> ドメインと Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の界面の重要性が示唆され、酸化物界面の新規定量法を見出したため報告する。

## 2. 実験

### 2-1. 試薬

本検討において使用した試薬の一覧を Table 2 に示す.

Table 2. Chemical reagent.

試薬名	試薬会社	等級	min.%
ヘキサクロロ白金(IV)酸六水和物	和光純薬工業	-	99.9
タングステン酸アンモニウム パラ五水和物	和光純薬工業	-	-
$\gamma$ -アルミナ(JRC-ALO-8)	住友化学	-	-
酸化タングステン(VI)	和光純薬工業	-	-
硝酸アルミニウム九水和物	和光純薬工業	一級	99.9
グリセロール	ナカライテスク	一級	99.5
1,3-プロパンジオール	和光純薬工業	特級	97.0
1,2-プロパンジオール	和光純薬工業	特級	98.0
1 - プロパノール	東京化成工業	特級	97.0
2 - プロパノール	和光純薬工業	一級	99.0
エチレングリコール	東京化成工業	特級	99.5
1,4-ブタンジオール	和光純薬工業	特級	99.0
ピリジン	和光純薬工業	-	99.5
蒸留水	-	-	-

## 2-2. 触媒調製

### 2-2-1. $\text{Al}_2\text{O}_3$ の調製

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (JRC-ALO-8)は 773 K で 3 時間, 乾燥空気流通下にて焼成した. 焼成後はメノウ粉砕した後に使用した.

### 2-2-2. $\text{WO}_3$ の調製

$\text{WO}_3$  は 773 K で 3 時間, 乾燥空気流通下にて焼成した. 焼成後はメノウ粉砕した後に使用した.

### 2-2-3. $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の調製

$\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒は含浸法にて調製した<sup>[48]</sup>. タングステン酸アンモニウムパラ五水和物(ATP)を蒸留水 100 mL に加え, ウォーターバスにて 353 K で攪拌, 溶解させた. この溶液に担体として  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  を 1 g 加え, 353 K にて 2 時間攪拌した後, 溶媒を蒸発・乾固, 6 時間オープンにて乾燥して白色の固体を得た. 得られた固体はメノウ鉢で粉砕し, 1123 K で 3 時間, 乾燥空気流通下にて焼成した. 焼成後は再度メノウ粉砕し, 目的の触媒を得た.

### 2-2-4. 担持 Pt 触媒の調製

担持 Pt の調製は含浸法にて調製した. ヘキサクロロ白金(VI)酸・六水和物( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) を蒸留水 100 mL に加え, ウォーターバスにて 353 K で攪拌した. この溶液に担体 1 g を加え, 353 K にて 2 時間攪拌した後, 溶媒を蒸発・乾固, 6 時間オープンにて乾燥して白色の固体を得た. 得られた固体はメノウ鉢で粉砕し, 573 K で 3 時間, 乾燥空気流通下にて焼成した. 焼成後は再度メノウ粉砕し, 目的の触媒を得た. なお, 本検討では Pt の担持量は全て 1 wt% とした.

### 2-3. 反応装置・反応条件

水素化分解反応は 50 mL オートクレーブを用いて行った。基本的な条件を次に示す。テフロン内筒に触媒 100 mg・基質 3 mmol・蒸留水 9 mL を加え、H<sub>2</sub> にて 3 回パージ後、5 MPa に加圧した。加熱・攪拌機にオートクレーブを設置し、453 K にて 15 時間、攪拌速度 600 rpm にて反応を行った。

### 2-4. 分析装置・分析条件

反応後のオートクレーブは回収・室温まで冷却した後、水素を放出し大気圧下に戻した。回収した反応液に内標準物質として 1,4-ブタンジオール(1,4-BDO)を加えた。触媒はシリンジフィルターにて濾過した。

生成物は島津製作所の FID ガスクロマトグラフ(SHIMADZU GC-2014)にて分析した。キャリアガス He, ゲージ圧 He: 39.4 kPa / Air: 50 kPa / H<sub>2</sub>: 70 kPa, 気化室温度 270 °C, スプリット比 4.8 にて分析した。またカラムは Stabilwax(30 m × 0.53 mm I.D.)を用い, 8 K min<sup>-1</sup> で 80–250 °C の範囲で昇温した。検出器は FID, 検出器温度は 270 °C とした。

基質・生成物の保持時間を以下の Table 3 に、クロマトグラムを Figure 1 に示す。また基質の転化率, 生成物の収率は以下の式にて算出した。

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{\text{mol of glycerol consumed}}{\text{mol of glycerol charged}}$$

$$\text{Yield (\%)} = \frac{\text{mol of the product}}{\text{mol of glycerol charged}}$$



Table 3. Retention time of products over Gly hydrogenolysis.

No.	Compounds	Retention time / min
1	2-PrOH	1.4
2	1-PrOH	1.9
3	1,2-PDO	7.6
4	EG	7.7
5	1,3-PDO	10.8
6	1,4-PDO	12.7
7	Gly	17.5

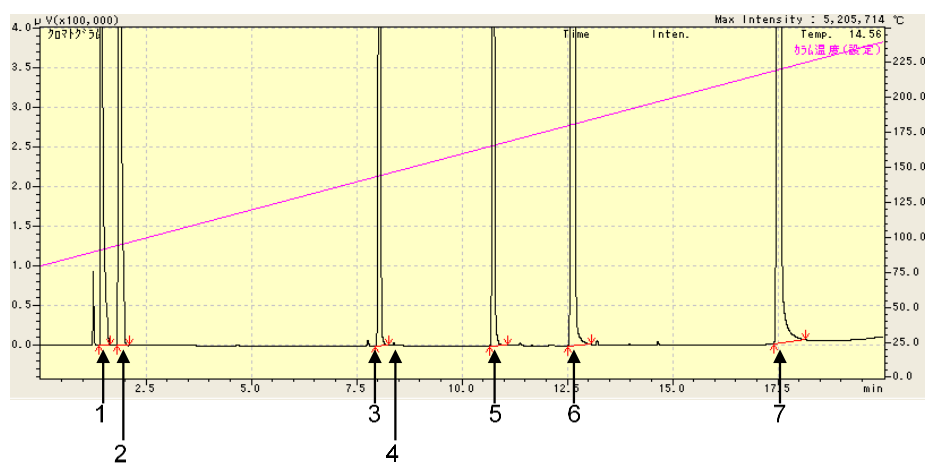


Figure 1. Gas chromatogram of products over Gly hydrogenolysis.

## 2-5. キャラクタリゼーション

### 2-5-1. 粉末 X 線解析(XRD)

XRD はリガク製の全自動水平型多目的 X 線回折装置 SmartLab を用いて測定した。光源として CuK $\alpha$  線(1.54 Å)を用いた。フィラメントには管電流 30 mA, 管電圧 40 kV を印加し, 検出器には高速一次元検出器 D/teX Ultra2 を用いた。角度 10–70 deg.をステップ幅 0.01 deg., スピード 20 deg. min<sup>-1</sup>にて走査し, スリットは IPS/IS/RS1/RPS/RS2=5 deg./10 mm/20 mm/5 deg./20 mm とした。

### 2-5-2. 窒素吸着測定

BET 比表面積は日本ベル株式会社の BELSORP-mini を用いて測定した。試料を専用セルに導入後, 前処理として 573 K で 3 h 真空処理を行った。測定は液体窒素温度(77 K)にて測定し, 比表面積を BET 法にて算出した。

### 2-5-3. X 線光電子分光法(XPS)

XPS は, 日本電子社製汎用型 XPS JPS-9010 を用いた。X 線源として管電流 10.0 mA, 管電圧 10.0 kV を印加した MgK $\alpha$  を用いた。チャージアップ補正は全サンプルに対し, C 1s のピークトップ 284.5 eV を用いて行った。

### 2-5-4. 昇温還元法(H<sub>2</sub>-TPR)測定

H<sub>2</sub>-TPR 測定は株式会社大倉理研のガス吸着量測定装置 BP-2 を用いて測定した。試料 30 mg を専用セルに導入し, 5 vol% H<sub>2</sub>/Ar 混合ガスを 30 SCCM で流通, 10 K min<sup>-1</sup>で 323 K から 1123K まで昇温した。検出器には TCD を用いた。

### 2-5-5. ピリジン吸着 IR 測定

日本分光株式会社 JASCO 製 FT/IR-4200typeA を用いて, 自製の真空ラインにて測定した。測定範囲 4000–400 cm<sup>-1</sup>を分解能 4 cm<sup>-1</sup>, 積算回数 64 回にて測定し, 検出器は TGS を, 窓材として CaF<sub>2</sub>を使用した。試料 30 mg を 20 φmm のディスク状に成型し, 専用のセルにセットした。測定前処理として, 773 K で 1.5 時間, 20 kPa の O<sub>2</sub>流通下にて処理を行った。試料にピリジンを室温で 10 分間, 0.5 kPa 流通させた後, 423 K で 30 分間真空排気することで物理吸着したピリジンを脱離させた。得られたスペクトルの解析に際し, 全てのスペクトルにおいて CO<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>O 領域に対し減算処理を行った。酸量の算出は以下の式を用いた<sup>[49]</sup>。

$$\text{Acidity} = \frac{\text{IA}(\text{x})}{\text{IMEC}(\text{x})} \times \frac{\pi r^2}{W} \quad / \quad \text{mmol g}^{-1}$$

IA(x) : Integrated Adsorbance of the band at  $x$  /  $\text{cm}^{-1}$

IMEC(x) : Integrated Molar Extinction Coefficient of the band at  $x$  /  $\text{cm } \mu\text{mol}^{-1}$

$r$  : radius of disc /  $\text{cm}$

$W$  : Weight of disc /  $\text{mg}$

### 3. 結果と考察

#### 3-1. WO<sub>3</sub>担持量の影響

Pt/WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を用いた Gly の水素化分解において、WO<sub>3</sub>担持量の影響を検討した。結果を以下の Figure 2 に示す。WO<sub>3</sub>担持量の増加に伴い、1,3-PDO 収率は増加し、WO<sub>3</sub>担持量 6 wt% のときに最も高い活性(収率 25%)を示した。また WO<sub>3</sub>担持量 6 wt% を超えると活性は低下した。このことから、本反応は WO<sub>3</sub>担持量に大きく依存することが明らかとなった。

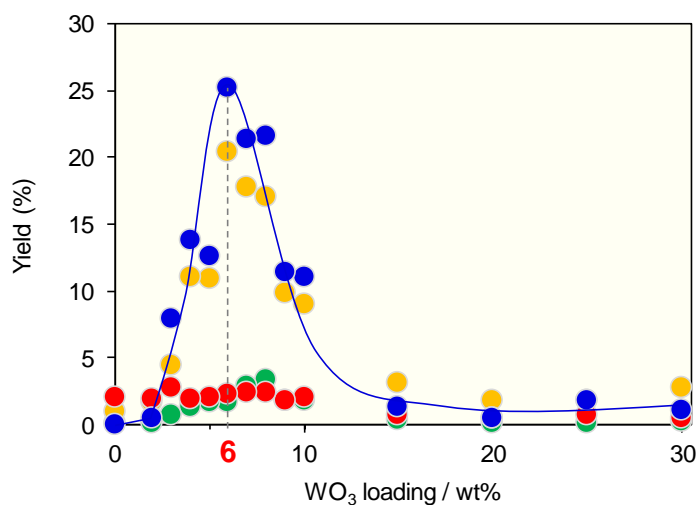


Figure 2. Hydrogenolysis of Gly over Pt/WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with various WO<sub>3</sub> loadings.

●: 1,3-PDO, ●: 1,2-PDO, ●: 1-PrOH, ●: 2-PrOH

Conditions: Catalyst (100 mg), Gly (3 mmol), H<sub>2</sub>O (9 mL),

$P_{H_2}$ =5 MPa,  $T$ =453 K,  $t$ =15 h.

### 3-2. 物理混合触媒の検討

Pt・W・Al 各元素の必要性及び機能を検討するために、物理混合した触媒について活性を検討した。結果を以下の Figure 3 に示す。Pt を担持しない触媒  $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{WO}_3$  を担持しない触媒  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  では、活性は全く確認されなかった。物理混合系の触媒では活性が認められ、特に  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  の混合触媒において 1,3-PDO の生成が確認された。このことから、三種の元素(Pt・W・Al)が含まれ、かつ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上に  $\text{WO}_3$  担持されていることが重要であると示唆された。

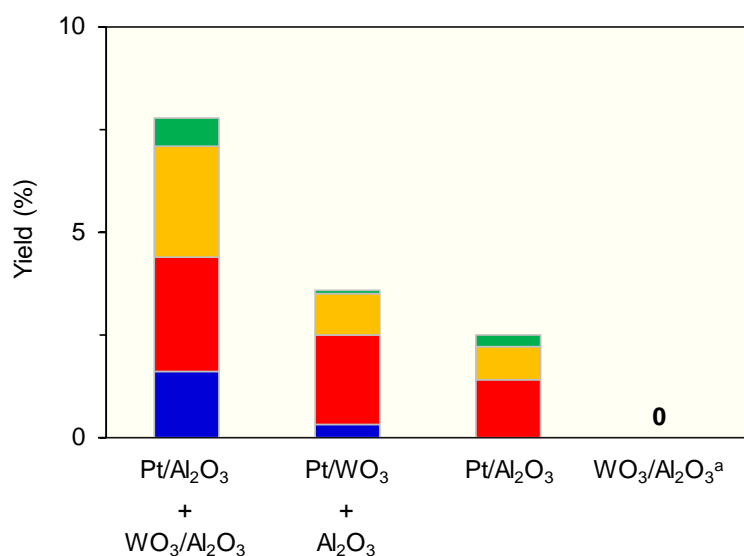


Figure 3. Hydrogenolysis of Gly over physical mixed catalysts (a: 6 wt%  $\text{WO}_3$  loading).

■: 1,3-PDO, ■: 1,2-PDO, ■: 1-PrOH, ■: 2-PrOH

Conditions: Catalyst (100 mg), Gly (3 mmol),  $\text{H}_2\text{O}$  (9 mL),

$P_{\text{H}_2}=5 \text{ MPa}$ ,  $T=453 \text{ K}$ ,  $t=15 \text{ h}$ .

### 3-3. 酸量の影響

Gly から 1,3-PDO への水素化分解において、これまでに Brønsted 酸量と触媒活性の相関について検討・報告している例がある．本研究においても酸量が触媒活性へ及ぼす影響について検討した． $\text{WO}_3$  担持量を変えたときのピリジンの吸着 IR より算出した Brønsted 及び Lewis 酸量と反応結果を Figure 4 と 5 に示す(得られたスペクトルの詳細については 6-1. 参照)．Brønsted 酸量は  $\text{WO}_3$  担持量 20 wt% のとき最大となり，その後減少した．Lewis 酸量は  $\text{WO}_3$  担持量の増加に伴い，おおよそ減少傾向にあった．これらの結果より，酸量と活性には相関がないことが確認された．

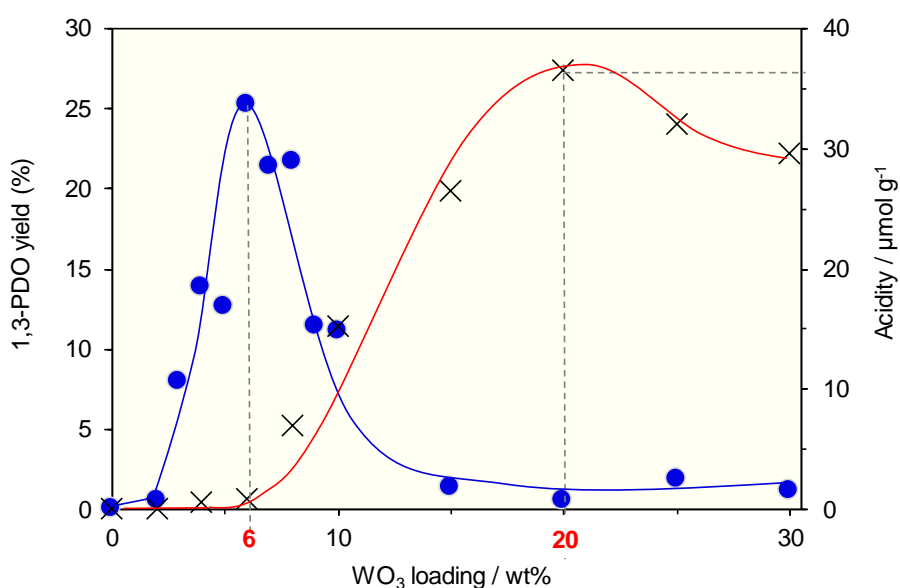


Figure 4. Effect of Brønsted acidity for hydrogenolysis of Gly over Pt/ $\text{WO}_3$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

●: 1,3-PDO, ×: Brønsted acidity.

Conditions: Catalyst (100 mg), Gly (3 mmol),  $\text{H}_2\text{O}$  (9 mL),

$P_{\text{H}_2}$ =5 MPa,  $T$ =453 K,  $t$ =15 h.

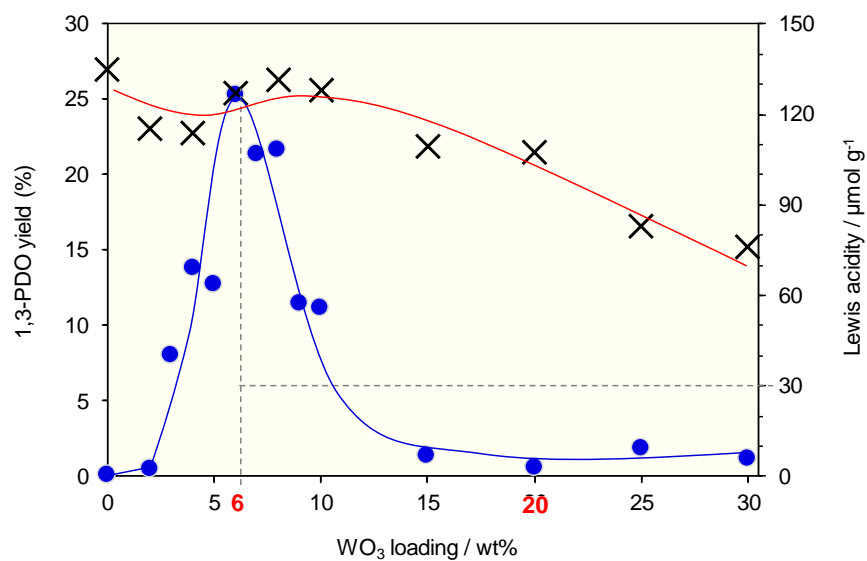


Figure 5. Effect of lewis acidity for hydrogenolysis of Gly over Pt/WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

●: 1,3-PDO, ×: Lewis acidity.

Conditions: Catalyst (100 mg), Gly (3 mmol), H<sub>2</sub>O (9 mL),

$P_{H_2}$ =5 MPa,  $T$ =453 K,  $t$ =15 h.

### 3-4. 構造解析

我々はこれまでに、 $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  の構造について詳細に検討し、報告している<sup>[48]</sup>。詳細は 6-1. 及び 6-2. 参照。この報告では、 $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  において  $\text{WO}_3$  は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上に 2 次元的なアモルファス状態で担持し、 $\text{WO}_3$  担持量 20 wt% のときに  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面がほぼ覆われた構造を有することを見出している。この結果、触媒の比表面積及び  $\text{WO}_6$  ユニット断面積 ( $0.22 \text{ nm}^2$ )<sup>[50]</sup> から、各  $\text{WO}_3$  担持量において  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面に対する  $\text{WO}_3$  の表面被覆率を算出した。その結果を Figure 6 に示す。 $\text{WO}_3$  担持量の増加に伴い、表面被覆率は増加し、20 wt% のとき 100% と算出された。また本反応において活性が確認された  $\text{WO}_3$  担持量領域では、 $\text{WO}_3$  が担持され、かつ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面が残存していることが明らかとなった。特に高い活性を示した 6 wt% のときには被覆率は 25% であり、物理混合触媒の結果と合わせ、本反応は Pt の担持・ $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面が重要であると考えられる。さらに、 $\text{WO}_3$  が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上に担持されることで W と Al の界面が形成されることが予想され、本反応における W-Al 界面の重要性が示唆された。

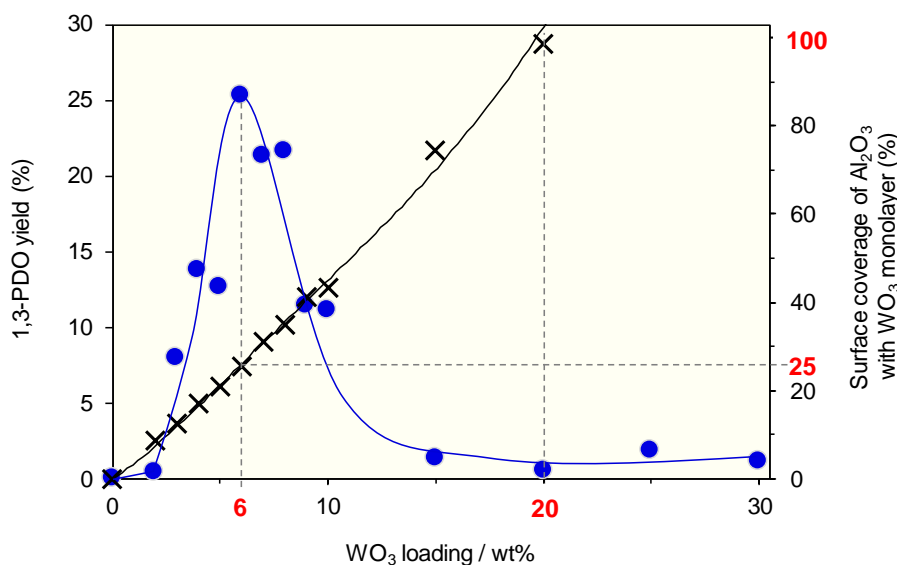


Figure 6. Surface coverage of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with  $\text{WO}_3$  monolayer.

●: 1,3-PDO, ×: Surface coverage.

Conditions: Catalyst (100 mg), Gly (3 mmol),  $\text{H}_2\text{O}$  (9 mL),  
 $P_{\text{H}_2}=5 \text{ MPa}$ ,  $T=453 \text{ K}$ ,  $t=15 \text{ h}$ .



### 3-5. W-Al 界面の検討

3-4.までの検討において, W-Al 界面の重要性が示された. そこで W-Al 界面量を W の還元特性の違いから検討するため, 一連の  $\text{WO}_3$  担持量の触媒について  $\text{H}_2$ -TPR 測定を行った. 得られた TPR プロファイルを Figure 7 に示す. Pt を担持しない  $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{WO}_3$ : 6 wt%) 触媒では, 水素消費に由来するピークは確認されなかった.  $\text{WO}_3$  を担持しない触媒( $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ )において, 373–573 K の温度域にピークが確認された. ピーク面積から水素消費量を算出したところ,  $45.1 \mu\text{mol g}^{-1}$  と算出された. 触媒 1 g 中に含まれる 1 wt% の Pt は  $51.3 \mu\text{mol g}^{-1}$  であり, 理論値に対し大きな差がないことから, このピークが Pt の還元による水素消費ピークであると考えられる. また各  $\text{WO}_3$  担持量の触媒の水素消費量から, Pt による水素消費量を差し引くことで W による水素消費量を算出した. 結果を Figure 8 に示す.  $\text{WO}_3$  担持量の増加に伴い, W による水素消費量は減少傾向にあることが明らかとなった. さらに, W 由来の水素消費量と触媒中に含まれる W 量の比 ( $\text{H}_2/\text{W}$  比)を算出し, その結果を Figure 9 に示す. この水素消費量比は金属の還元の程度を表し, 水素原子と金属種の還元が一对一で起きるとき, この値が 1 となる. 本触媒においては, いずれの触媒についても  $\text{H}_2/\text{W}$  比が 1 以下であった. これは担持  $\text{WO}_3$  が部分的に還元されたことを示唆している. 部分的な還元が生じる要因として, 環境の異なる金属種の混在が考えられる.  $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  において, 配位環境の異なる W 種とは  $\text{WO}_3$  ドメイン端の W 種, つまり  $\text{Al}_2\text{O}_3$  境界面に位置する W 種であると予想される.

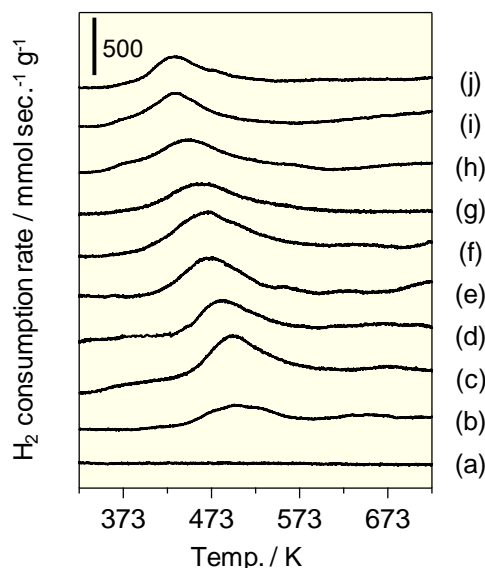


Figure 7.  $\text{H}_2$ -TPR profiles of  $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  with various  $\text{WO}_3$  loadings.

a: 6 wt%  $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , b: 0 wt%, c: 2 wt%, d: 4 wt%, e: 6 wt%, f: 8 wt%, g: 10 wt%, h: 15 wt%, i: 20 wt%, j: 30 wt%.

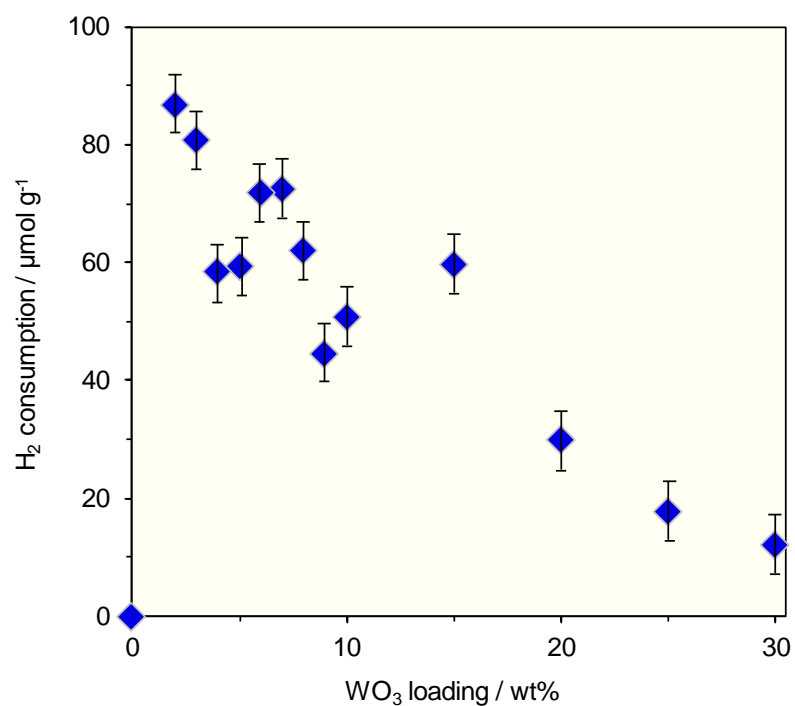


Figure 8. H<sub>2</sub> consumption depending on W of Pt/WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with various WO<sub>3</sub> loadings.

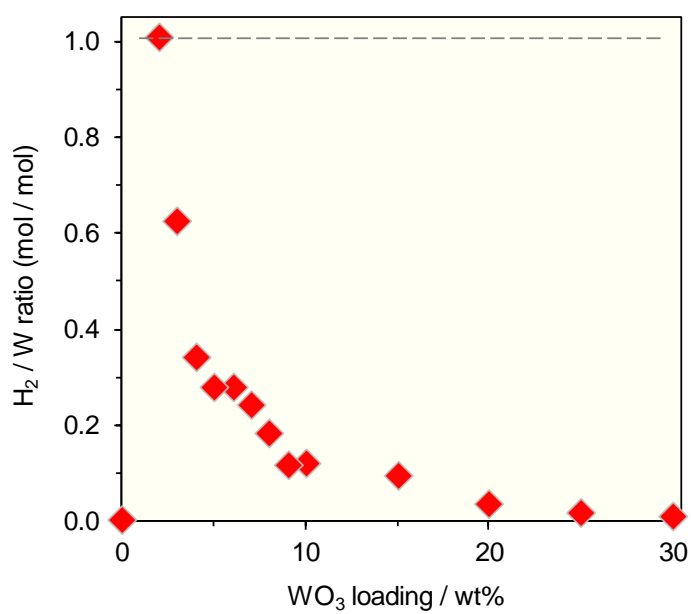


Figure 9. H<sub>2</sub>/W ratio of Pt/WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with various WO<sub>3</sub> loadings.

一辺が  $n \times n$  個の粒子で構成された正方形があるとき、周囲の粒子数は  $4n-4$  ( $n \neq 1$ ) で表され、全粒子数は  $n^2$  で表される。よって全粒子数に対する周囲の粒子数の比は  $(4n-4)/n^2$  となる。調製した  $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒上の  $\text{WO}_3$  ドメインが  $n \times n$  個の  $\text{WO}_6$  ユニットで均一に構成されていると仮定したとき、 $(4n-4)/n^2$  の関係式を用いることでドメイン一辺を構成する  $\text{WO}_6$  ユニット数が算出でき、この結果を Figure 10 に示す。また  $\text{WO}_6$  ユニット断面積 ( $0.47 \text{ nm}^2$ )<sup>[50]</sup> の平方根から算出したユニット一辺の長さ ( $0.47 \text{ nm}$ ) を用いて、各  $\text{WO}_3$  担持量における W-Al 界面長を算出した (Figure 11)。  $\text{WO}_3$  担持量の増加に伴い、W-Al 界面長は減少が確認され、特に  $\text{WO}_3$  担持量 6 wt% のとき界面長は  $22 \text{ m g}^{-1}$  ( $n=13$ ) であることが分かった。

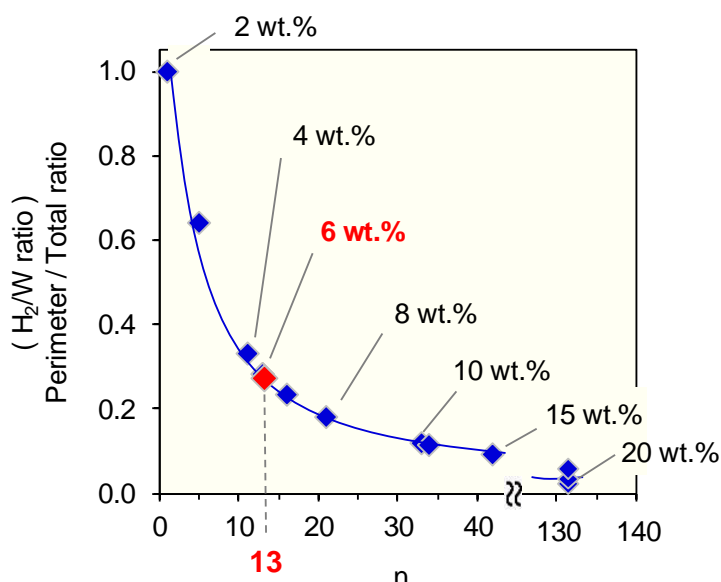


Figure 10. Ratio of perimeter  $\text{WO}_6$  to total  $\text{WO}_6$  units.

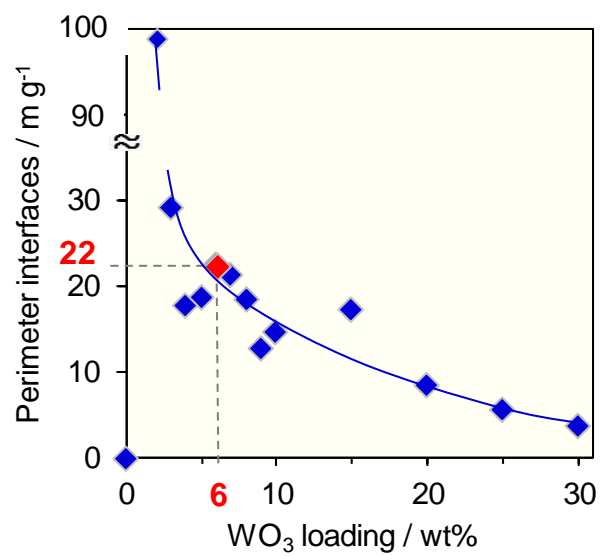


Figure 11. Length of W-Al perimeter interface over Pt/WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with various WO<sub>3</sub> loadings.

また、上記で算出したドメインを構成する  $\text{WO}_6$  ユニット数及び断面積から担持  $\text{WO}_3$  モノレイヤーの面積が算出可能である。さらに  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の表面積( $151 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ )を用いて、 $\text{H}_2$ -TPR を利用した  $\text{WO}_3$  担持量における  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面に対する  $\text{WO}_3$  の表面被覆率を算出した。この  $\text{H}_2$ -TPR 及び XPS による算出の比較を Figure 12 に示す。低  $\text{WO}_3$  担持量るとき、 $\text{H}_2$ -TPR と XPS により算出した表面被覆率は良い一致を示しており、両検討方法の有用性が確認された。高  $\text{WO}_3$  担持量領域では、 $\text{H}_2$ -TPR と XPS の両者による計算値に大きな差が見られた。これは  $\text{WO}_3$  担持量の増加に伴い  $\text{WO}_3$  ドメインが成長したことにより、ドメイン同士の衝突や  $\text{H}_2$ -TPR によるドメイン構成ユニットの仮定( $n \times n$  の正方形で構成されていること)が成り立たなくなったことが要因であると考えられる。

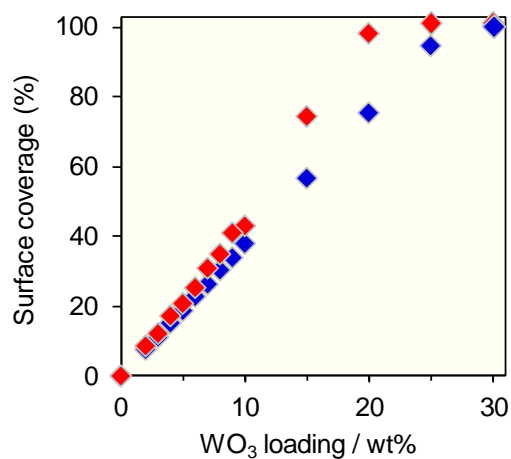


Figure 12. Surface coverage of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with  $\text{WO}_3$  monolayer by  $\text{H}_2$ -TPR and XPS.

◆:  $\text{H}_2$ -TPR, ◆: XPS.

上記検討で得られた W-Al 界面長と 1,3-PDO 収率の関係を Figure 13 に示す. W-Al 界面長の増加に伴い活性は増加し, 両者の間には正の相関が確認された. さらに, W-Al 界面には架橋水酸基( W-(OH)-Al )が存在し, このサイトが本反応における活性点であることが示唆された.

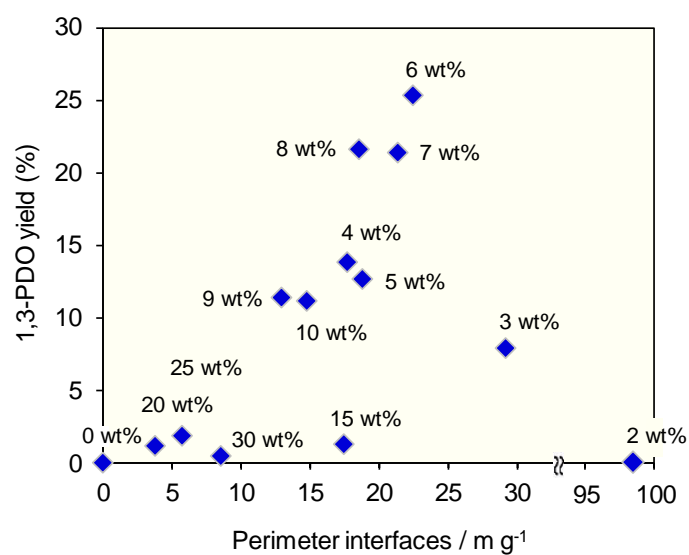


Figure 13. Effect of perimeter interfaces between WO<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Gly hydrogenolysis.

### 3-6. 反応機構

以上の検討をもとに、Gly の水素化分解における考えうる反応機構を Figure 14 に示す。まず、Gly が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面上に吸着する。これまでに  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上のアルコール類の吸着状態については、多くの検討が行われている。中でも Sohlberg らは 1 級アルコキサイド形成に必要なエネルギー障壁は 2 級アルコキサイドの形成と比較し低いことを報告している<sup>[51]</sup>。実際に大阪大の水垣らは、Sohlberg らの報告を引用し、Gly が  $\text{Al-OH}$  上で 1 級アルコキサイドを形成するモデルと提案している<sup>[29, 30]</sup>。また Sievers らは Gly が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上に吸着し、さらにこの吸着種は水存在下においても安定に存在することを吸着 IR 及び DFT 計算の結果から示している<sup>[52, 53]</sup>。これらの報告をもとに、 $\text{H}_2\text{O}$  を溶媒として用いている本反応においても同様に Gly は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上に吸着・1 級アルコキサイドを形成していると提案する。Gly が吸着した後、 $\text{WO}_3$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の界面に位置する架橋水酸基 ( $\text{W}(\text{OH})\text{-Al}$ ) のプロトンが Gly の 2 級水酸基をプロトン化・脱水し、カルボカチオン中間体を形成する。また同時に溶存水素が Pt 上で解離吸着され、プロトン/ハイドライドが供給される。このハイドライドがカルボカチオン中間体にアタック・ $\text{Al}_2\text{O}_3$  上からの脱離することで、目的生成物 1,3-PDO が生成する。その後消費された架橋水酸基のプロトンが補填・再生し、触媒サイクルが回ると提案する。

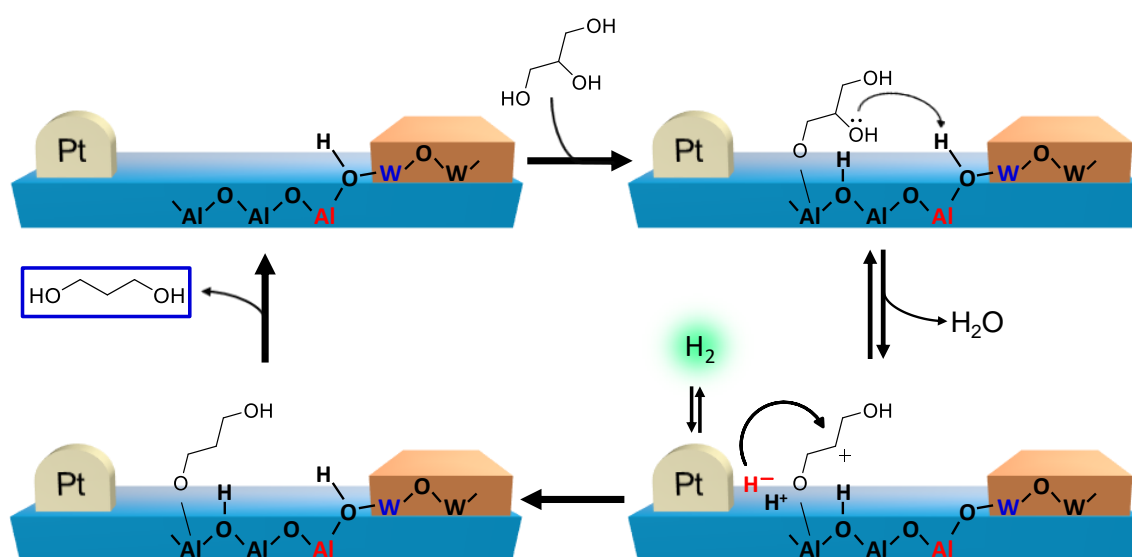


Figure 14. Plausible mechanism of glycerol hydrogenolysis to 1,3-PDO over Pt/ $\text{WO}_3$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

また、 $\text{WO}_3$ 担持量を変化させたときの 1,3-PDO 収率の推移について考察するために、活性の  $\text{WO}_3$ 担持量依存性と触媒モデルを合わせて記したものを Figure 15 に示す。 $\text{WO}_3$ 担持量の増加に伴い、W-(OH)-Al サイト数が増加し 6 wt% のとき最も高い活性を示した。さらに  $\text{WO}_3$ 担持量が増加すると、 $\text{WO}_3$ ドメイン同士の衝突、表面被覆率の増加による Gly 吸着点の減少が生じ、活性が低下すると考えられる。

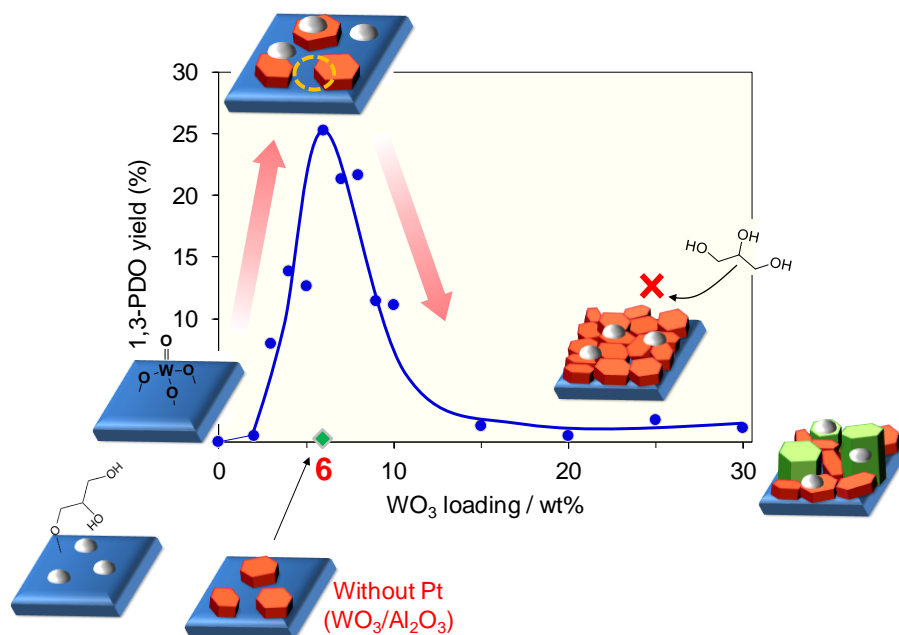


Figure 15. Yield of 1,3-PDO and catalyst model of Pt/ $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ .



## 5. 結言

Pt/WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を用いた Gly の水素化分解について検討した結果, 1,3-PDO 収率は WO<sub>3</sub> 担持量に大きく依存することが明らかとなった. 物理混合の結果及び XRD・XPS 等の構造解析結果から, 本反応には WO<sub>3</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の界面の重要性が示唆された.

また H<sub>2</sub>-TPR より W 種の還元特性について検討したところ, Pt/WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒中には易還元性の W 種の存在が示唆された. これが配位環境の異なる W 種, つまり WO<sub>3</sub> ドメイン端の W 種であるとし, W-Al 界面を算出した. さらに WO<sub>3</sub> による Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の表面被覆率を算出したところ, XPS から得られた値と良い一致を示し, 本手法の妥当性が示された.

この新規酸化物界面の定量法によって算出した W-Al 界面長と 1,3-PDO 収率の間には正の相関が確認され, 本反応において W-Al 界面の重要性が示唆された.

## 6. 付録

### 6-1. Pyridine の吸着 IR 測定

塩基性分子であるピリジンは、IR 分光法による固体表面の酸点の定性・定量に良く用いられている<sup>[54, 55]</sup>。1550  $\text{cm}^{-1}$  に存在する吸収バンドは Brønsted 酸点に水素結合したピリジニウムイオンの環振動の 19b 振動モードに帰属され、1450  $\text{cm}^{-1}$  に存在する吸収バンドは Lewis 酸点に配位結合したピリジンの環振動の 19b 振動モードに帰属される。この二つの吸収バンドの吸光係数はそれぞれ 1.67  $\text{cm} \mu\text{mol}^{-1}$ ・2.22  $\text{cm} \mu\text{mol}^{-1}$  と報告されており<sup>[49]</sup>、それぞれの吸収バンドから Brønsted 酸点・Lewis 酸点の酸量をそれぞれ算出した。

各  $\text{WO}_3$  担持量の触媒において、ピリジン吸着後のスペクトルから吸着前のスペクトルを差し引いて得られた差スペクトルを、Figure 16 に示す。この差スペクトルで確認されるプラスピークは、ピリジン吸着後に増えた吸収バンドであり、触媒表面に吸着したピリジン単味のピークである。Brønsted 酸点に帰属される 1550  $\text{cm}^{-1}$  付近のピークは  $\text{WO}_3$  が低担持量のときは確認されなかった。  $\text{WO}_3$  担持量が 10 wt% 付近からこの吸収バンドのピークが増加することが分かった。一方で、Lewis 酸点に帰属される 1450  $\text{cm}^{-1}$  のピークは全ての  $\text{WO}_3$  担持量領域にて確認された。この 2 つのピークの面積から、Brønsted・Lewis 酸量を算出した結果を Figure 17 に示す。Brønsted 酸量は  $\text{WO}_3$  担持量 10 wt% 付近から上昇し、20 wt% で最大となり、その後減少傾向を示した。Lewis 酸量は  $\text{WO}_3$  担持量の増加に伴いおおよそ減少傾向を示した。

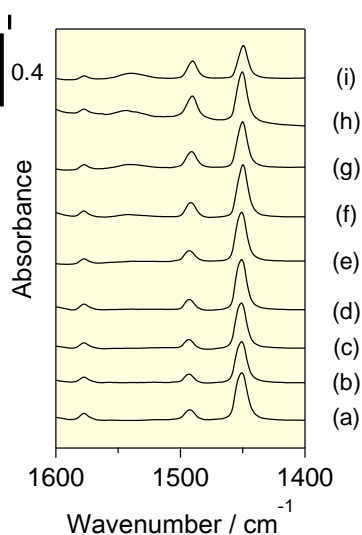


Figure 16. Different spectra of pyridine on  $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  with various  $\text{WO}_3$  loadings.  
a: 0 wt%, b: 2 wt%, c: 4 wt%, d: 6 wt%, e: 8 wt%, f: 10 wt%, g: 15 wt%, h: 20 wt%,  
i: 30 wt%  $\text{WO}_3$  loading.

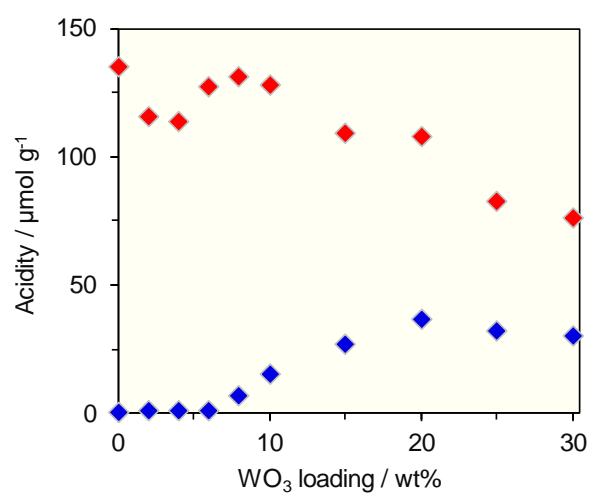


Figure 17. Brønsted and Lewis acidity of  $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  with various  $\text{WO}_3$  loadings.

## 6-2. XRD 測定

各  $\text{WO}_3$  担持量の触媒について、結晶構造について検討するため、XRD 測定を行った。その結果を Figure 18 に示す。担持量 20 wt% までは  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  に帰属される回折パターンのみが観測され、W 種はアモルファスで存在していると考えられる。担持量 20 wt% 以上では単斜晶  $\text{WO}_3$  及び Al との複合酸化物 ( $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ ) に帰属される回折パターンが観測され、結晶化した W 種が形成されていることが分かった。

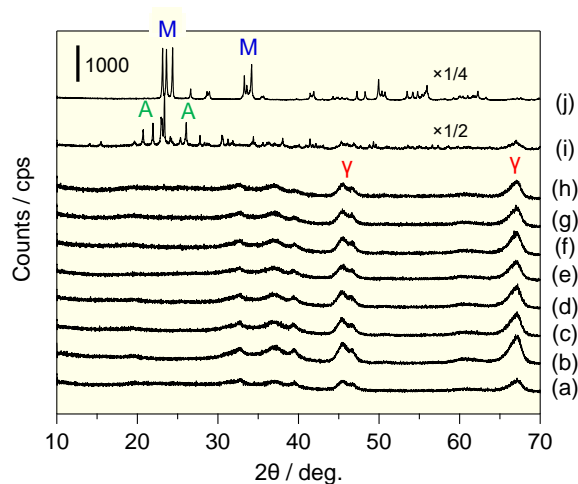


Figure 18. XRD patterns of  $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  with various  $\text{WO}_3$  loadings.

$\gamma$ :  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , A:  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ , M: monoclinic- $\text{WO}_3$ .

a: 0 wt%, b: 2 wt%, c: 4 wt%, d: 6 wt%, e: 8 wt%, f: 10 wt%, g: 15 wt%, h: 20 wt%,

i: 30 wt%  $\text{WO}_3$  loading, j:  $\text{WO}_3$ .

### 6-3. XPS 測定

触媒表面状態を検討するために XPS 測定を行った。XP スペクトルを Figure 19 を示す。W $4f_{5/2}$  及び  $4f_{7/2}$  軌道のピークはそれぞれ 37.9 eV<sup>[56]</sup>と 36.0 eV<sup>[57]</sup>に観測され、WO<sub>3</sub> 担持量によらずそのピーク位置が変化しなかったことから、W 種の価数は変化せず全て VI 価で担持されていることが分かった。

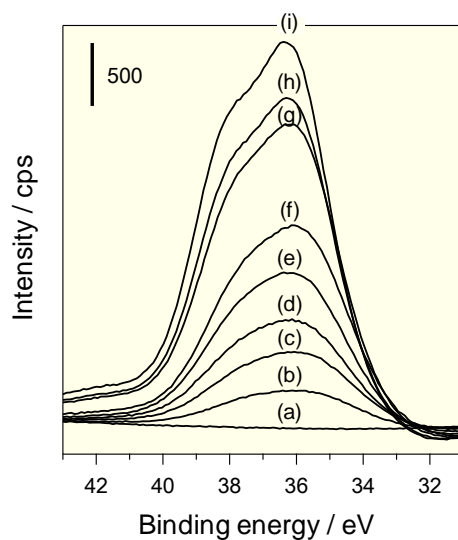


Figure 19. XP spectra of WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with various WO<sub>3</sub> loadings.

a: 0 wt%, b: 2 wt%, c: 4 wt%, d: 6 wt%, e: 8 wt%, f: 10 wt%, g: 15 wt%, h: 20 wt%,  
i: 30 wt% WO<sub>3</sub> loading.

次に、W4f 軌道のピーク面積を Al2p 軌道のピーク面積で割り、触媒表面における W/Al 比を算出した。その結果を Figure 20 に示す。WO<sub>3</sub> 担持量の増加に伴い、W/Al 比は単調増加し、WO<sub>3</sub> 担持量 20 wt% を境にその増加傾向が大きく変化した。このことから 20 wt% において W 種の凝集状態が変化していると考えられる。また、比表面積を用いて算出された、担持量 20 wt% のときの触媒表面上のタングステン原子密度は 4.4 atoms nm<sup>-2</sup> と算出され、WO<sub>3</sub> がアルミナ表面をモノレイヤー被覆するときのタングステン原子密度の報告値 4.3 atoms nm<sup>-2</sup> [58] と良い一致を示した。XRD の結果と合わせて考えると、WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は WO<sub>3</sub> 担持量 20 wt% まで 2 次元的なアモルファス WO<sub>3</sub> が担持し、ちょうど 20 wt% のときに WO<sub>3</sub> が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面のほぼすべてを覆うようにモノレイヤー担持、さらに担持量が増えると W 種の積層により結晶化した W 種が形成され则认为られる (Figure 21)。

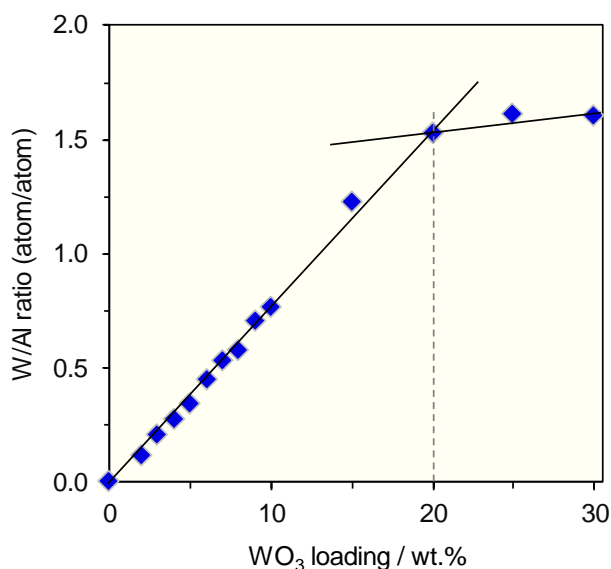


Figure 20. Surface W/Al ratios on WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with various WO<sub>3</sub> loadings.

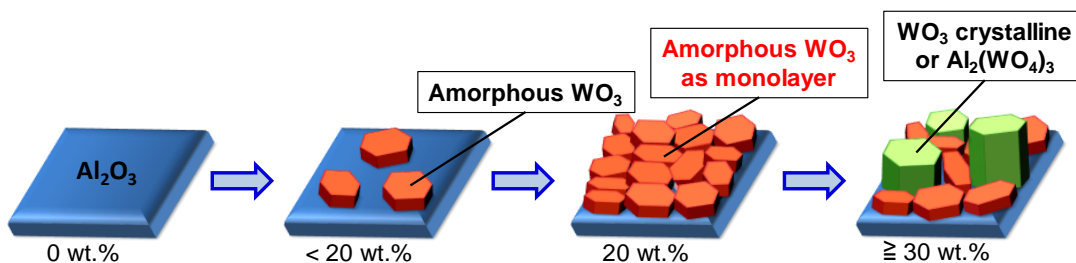


Figure 21. Model structure of WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 7. 参考文献

- [1] J. J. Bozell and G. R. Petersen, *Green Chem.* **2010**, *12*, 539–554.
- [2] M. Hara, K. Nakajima and K. Kamata, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2015**, *16*, 1–20.
- [3] A. E. Farrell, R. J. Plevin, B. T. Turner, A. D. Jones, M. O'Hare, D. M. Kammen, *Science* **2006**, *311*, 506–317.
- [4] A. Corma, S. Iborra, and A. Velty, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411–2502.
- [5] T. J. Schwartz, B. J. O'Neill, B. H. Shanks and J. A. Dumesic, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2060–2069.
- [6] M. J. Climent, A. Corma and S. Iborra, *Green Chem.* **2014**, *16*, 516–547.
- [7] A. M. Ruppert, K. Weinberg and R. Palkovits, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2564–2601.
- [8] J. A. Geboers, S. Van de Vyver, R. Ooms, B. Op de Beeck, P. A. Jacobs and B. F. Sels, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 714–726.
- [9] R. A. Sheldon, *Green Chem.* **2014**, *16*, 950–963.
- [10] G. Doble, G. Rossinskaja, G. Telysheva, D. Meier, O. Faix, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1999**, *49*, 307–317.
- [11] A. Takagaki, M. Ohara, S. Nishimura and K. Ebitani, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 838–840.
- [12] T. M. Aida, Y. Sato, M. Watanabe, K. Tajima, T. Nonaka, H. Hattori, K. Arai, *J. Supercrit. Fluids* **2007**, *40*, 381–388.
- [13] C. H. C. Zhou, J. N. Beltramini, Y. X. Fan and G. Q. M. Lu, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 527–549.
- [14] S. Liu, Ya. Amada, M. Tamura, Y. Nakagawa and K. Tomishige, *Green Chem.*, **2014**, *16*, 617–626.
- [15] S. Liu, Ya. Amada, M. Tamura, Y. Nakagawa and K. Tomishige, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 2535–2549.
- [16] Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Catal. Today* **2012**, *195*, 136–143.
- [17] T. Buntara, S. Noel, P. H. Phua, I. M. Cabrera, J. G. de Vries and H. J. Heeres, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7083–7087.
- [18] S. Koso, I. Furikado, A. Shimao, T. Miyazawa, K. Kunimori and K. Tomishige, *Chem. Commun.* **2009**, *0*, 2035–2037.
- [19] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski and F. Lindner, *Green Chem.* **2008**, *10*, 13–30.
- [20] M. Pagliaro, M. Rossi, *The Future of Glycerol 2<sup>nd</sup> edition* **2010**.
- [21] K. Tomishige, Y. Nakagawa and M. Tamura, *Green Chem.* **2017**, *19*, 2876–2924.
- [22] Y. Nakagawa, M. Tamura and K. Tomishige, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 6688–6702.
- [23] K. Tomishige, Y. Nakagawa and M. Tamura, *Chem. Rec.* **2014**, *14*, 1041–1054.
- [24] Y. Nakagawa and K. Tomishige, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 179–190.
- [25] D. Sun, Y. Yamada, S. Sato and W. Ueda, *Appl. Catal., B* **2016**, *193*, 75–92.

- [26] M. Tamura, Y. Amada, S. Liu, Z. Yuan, Y. Nakagawa and K. Tomishige, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2014**, 388–389, 177–187.
- [27] Y. Nakagawa, X. Ning, Y. Amada and K. Tomishige, *Appl. Catal., A* **2012**, 433–434, 128–134.
- [28] Y. Nakagawa, Y. Shinmi, S. Koso and K. Tomishige, *J. Catal.* **2010**, 272, 191–194.
- [29] R. Arundhathi, T. Mizugaki, T. Mitsudome, K. Jitsukawa and K. Kaneda, *ChemSusChem* **2013**, 6, 1345–1347.
- [30] T. Mizugaki, T. Yamakawa, R. Arundhathi, T. Mitsudome, K. Jitsukawa and K. Kaneda, *Chem. Lett.* **2012**, 41, 1720–1722.
- [31] T. Kurosaka, H. Maruyama, I. Naribayashi and Y. Sasaki, *Catal. Commun.* **2008**, 9, 1360–1363.
- [32] S. García-Fernández, I. Gandarias, J. Requies, M. B. Güemez, S. Bennici, A. Auroux and P. L. Arias, *J. Catal.* **2015**, 323, 65–75.
- [33] X. Zhao, J. Wang, M. Yang, N. Lei, L. Li, B. Hou, S. Miao, X. Pan, A. Wang and T. Zhang, *ChemSusChem* **2017**, 10, 819–824.
- [34] J. Wang, X. Zhao, N. Lei, L. Li, L. Zhang, S. Xu, S. Miao, X. Pan, A. Wang and T. Zhang, *ChemSusChem* **2016**, 9, 784–790.
- [35] Y. Fan, S. Cheng, H. Wang, J. Tian, S. Xie, Y. Pei, M. Qiao and B. Zong, *Appl. Catal., B* **2017**, 217, 331–341.
- [36] L. Gong, Y. Lu, Y. Ding, R. Lin, J. Li, W. Dong, T. Wang and W. Chen, *Appl. Catal., B* **2010**, 390, 119–126.
- [37] J. T. Dam, K. Djanashvili, F. Kapteijn and U. Hanefeld, *ChemCatChem* **2013**, 5, 497–505.
- [38] S. Zhua, X. Gao, Y. Zhua and Y. Li, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2015**, 398, 391–398.
- [39] S. Zhua, Y. Qiu, Y. Zhu, S. Hao, H. Zheng and Y. Li, *Catal. Today* **2013**, 212, 120–126.
- [40] L. Huang, Y. Zhu, H. Zheng, G. Ding and Y. Li, *Catal Lett* **2009**, 131, 312–320.
- [41] S. S. Priya, V. P. Kumar, M. L. Kantam, S. K. Bhargava, A. Srikanth and K. V. R. Chary, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, 54, 9104–9115.
- [42] S. S. Priya, V. P. Kumar, M. L. Kantam, S. K. Bhargava and K. V. R. Chary, *RSC Adv.* **2014**, 4, 51893–51903.
- [43] Y. Amada, Y. Shinmi, S. Koso, T. Kubota, Y. Nakagawa and K. Tomishige, *Appl. Catal., B* **2011**, 105, 117–127.
- [44] Y. Amada, H. Watanabe, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Okumura and K. Tomishige, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 23503–23514.
- [45] S. García-Fernández, I. Gandarias, J. Requies, F. Soulimani, P. L. Arias and B. M. Weckhuysen, *Appl. Catal., B* **2017**, 204, 260–272.
- [46] T. Aihara, H. Kobayashi, S. Feng, H. Miura and T. Shishido, *Chem. Lett.* **2017**, 46, 1497–



1500.

- [47] S. Feng, A. Nagao, T. Aihara, H. Miura and T. Shishido, *Catal. Today* **2018**, *303*, 207–212.
- [48] T. Kitano, T. Hayashi, T. Uesaka, T. Shishido, K. Teramura and T. Tanaka, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 2011–2020.
- [49] C. A. Emeis, *J. Catal.* **1993**, *141*, 347–354.
- [50] C. Pfaff, M. J. P. Zurit, C. Scott, P. Patino, M. R. Goldwasser, J. Goldwasser, F. M. Mulcahy, M. Houalla and D. M. Hercules, *Catal. Lett.* **1997**, *49*, 13–16.
- [51] S. Cai, and K. Sohlberg, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *193*, 157–164.
- [52] J. R. Copeland, X. R. Shi, D. S. Sholl and C. Sievers, *Langmuir* **2013**, *29*, 581–593.
- [53] J. R. Copeland, I. A. Santillan, S. M. Schimming, J. L. Ewbank and C. Sievers, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 21413–21425.
- [54] J. A. Lercher, C. Grundling and G. Eder-Mirth, *Catal. Today* **1996**, *27*, 353–376.
- [55] P. A. Jacobs and C. F. Heylen, *J. Catal.*, **1974**, *34*, 267–274.
- [56] A. Katrib, F. Hemming, P. Wehrer, L. Hilaire and G. Maire, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **1995**, *76*, 195–200.
- [57] V. I. Nefedov, Y. V. Salyn, G. Leonhardt and R. Scheibe, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **1977**, *10*, 121–124.
- [58] L. Salvati Jr., L. E. Makovsky, J. M. Stencel, F. R. Brown and D. M. Hercules, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 3700–3707.

## 8 謝辞

本研究を進めるにあたり，終始指導・助言をして頂きました宍戸哲也教授には，心より御礼申し上げます．また，研究面のみならず生活面においても数多くのサポートをして頂きました三浦大樹助教に厚く御礼申し上げます．円滑な研究活動の進行ため，事務面ではお世話になりました秘書の雨宮佳子女史には，大変感謝しております．ありがとうございました．

研究に関してたくさんご指導いただきました先輩方，お互い切磋琢磨し研究者として一緒に成長してきた同期・後輩たちには，研究面のみならず日常生活など様々な場面においてもお世話になりました．心より感謝しております．

最後に，有意義な研究生生活を送る上で，常に大きな支えとなって頂きました家族には，感謝してもしきれません．この場を借りて御礼申し上げます．本当にありがとうございました．

平成 30 年 2 月